Die Einwirkung von Fluor auf Ammoniak und die analytische Bestimmung des NF_3.

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur
Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation.

Vorgelegt von
Dipl.-Ing. Ernst Hanke,
aus Grüningen.

Referent: Prof. Dr. Dr. Ing. e. h. O. Ruff.
Korreferent: Prof. Dr. B. Neumann.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1931.

Herm. Prinz, Bückeburg.
— 1932 —

Eine vorläufige Veröffentlichung des Ergebnisses der Arbeit ist unter dem Titel:

„Fluor und Ammoniak“
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Band 197 (1931) S. 395

und

„Zur Kenntnis des Stickstoff-3-fluorids“
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Band 197 (1931) S. 280

erfolgt.

Die Einwirkung von Fluor auf Ammoniak und die analytische Bestimmung des NF_3.

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

D i s s e r t a t i o n.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Ernst H a n k e ,
aus Grüningen.

Referent: Prof. Dr. Dr. Ing e.h. O. Ruff.

Korreferent: Prof. Dr. B. Neumann.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1931.

Herm. P r i n z
Bückeburg
1932.

*2747

Eine vorläufige Veröffentlichung des Ergebnisses der Arbeit ist unter dem Titel:

„Fluor und Ammoniak"
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Band 197 (1931) S. 395.

und

„Zur Kenntnis des Stickstoff-3-fluorids"
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Band 197 (1931) S. 280.

erfolgt.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung..... 1

A. Die analytische Bestimmung des NF_3..... 2

I. Durch Umsetzen mit heißer Jodwasserstoffsäure..... 3

II. Durch Leiten über erhitztes Natrium.. 5

B. Die Einwirkung von Fluor auf Ammoniak... 8

Experimenteller Teil..... 8

I. Die Reaktion zwischen Fluor und Ammoniak und die durch die Natur der Reaktion bedingte Versuchsanordnung..... 8

II. Darstellung und Untersuchung der Reaktionsprodukte..... 11

a) Reaktion mit einem Überschuß von Fluor..... 11

1) Vorlauf und Hauptfraktion..... 20

2) Nachlauf..... 31

b) Reaktion mit einem Überschuß an Ammoniak..... 33

III. Über die Herkunft des festgestellten OF_2..... 34

Zusammenfassung.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr.phil. Dr.-Ing. e.h. Otto R u f f , gestatte ich mir, meinen ergebensten Dank für seine freundliche Unterstützung und Beratung auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552721_0106

Einleitung.

Nachdem das Stickstoff-3-fluorid durch Elektrolyse einer Schmelze von Ammonbifluorid $NH_4 \cdot HF_2$ dargestellt[1] und als exotherme Verbindung erkannt worden war[2], waren auch noch andere Bildungsmöglichkeiten in Betracht zu ziehen. In erster Linie versprach das Studium der Einwirkung von Fluor auf Ammoniak Erfolg. Moissan hatte die Reaktion zwar bereits durchgeführt[3], als Reaktionsprodukte dabei aber nur N_2 und HF erhalten, da das NF_3 bei gewöhnlicher Temperatur gegen die verschiedensten Reagentien verhältnismäßig widerstandsfähig ist[4], mochte es der Beobachtung entgangen sein. Es verlohnte sich deshalb, Moissans Versuche zu wiederholen. Dabei war zu erwarten, daß die Bildung des NF_3, wenn überhaupt, dann nicht direkt, sondern über Zwischenstufen wie das Ammin- oder Imminfluorid hinweg erfolgen würde. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit, die dem Studium der Reaktion zwischen Fluor und Ammoniak gewidmet ist, versucht, evtl. auch diese Verbindungen zu gewinnen.

---

1) 2) O. Ruff, J. Fischer u. F. Luft, Z. anorg. u. allg. Chemie 172 (1928) 423.

3) Moissan, das Fluor u. seine Verbindungen. Übers. v. Dr. Th. Zettel (Berlin) 1900 S.134.

4) O. Ruff u. H. Wallauer, Z. anorg. u. allg. Chemie 197 (1931) 281.

A. Die analytische Bestimmung des NF_3.

Bei der Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte, die bei der Einwirkung von Fluor auf Ammoniak entstehen, spielte die analytische Bestimmung des Stickstoff-3-fluorids, NF_3, eine wesentliche Rolle. Es wurde ihr deshalb besondere Aufmerksamkeit geschenkt und es gelang, den bisher bekannten Analysenverfahren weitere zwei hinzuzufügen.

Die Analyse des NF_3 ist zuerst von O. Ruff, J. Fischer und F. Luft[1] durchgeführt worden. Sie bedienten sich dabei folgender Umsetzungen:

1) $2\ NF_3 + 3\ H_2O = N_2O_3 + 6\ HF$ (durch Umsetzen mit Wasserdampf)

2) $2\ NF_3 + 3\ H_2 = N_2 + 6\ HF$ (durch Verbrennen mit H_2).

Bei der Einwirkung von Fluor auf Ammoniak wird das NF_3 nie in reinem Zustande, sondern stets in Gemeinschaft mit anderen gasförmigen Reaktionsprodukten erhalten, wie im II. Teil gezeigt wird. Da das NF_3 nächst dem N_2 das am wenigsten reaktionsfähige Gas ist, bleibt es nach Entfernung der reaktionsfähigeren Bestandteile im Kolben zurück. Da deren Gemisch auch mit Wasserdampf und Wasserstoff reagiert, empfiehlt es sich nicht, eines der oben genannten Verfahren zur analytischen Bestimmung des NF_3 anzuwenden.

---

1) Z. anorg. u. allg. Ch. 172 (1928) S. 423.

Geeignetere Verfahren habe ich in der Umsetzung des NF_3 mit metallischem Natrium bei höherer Temperatur und mit Jodwasserstoffsäure bei 100° gefunden. Das NF_3 erwies sich in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Ruff und Wallauer[1] besonders bei höherer Temperatur als wesentlich reaktionsfähiger, als es zunächst den Anschein gehabt hatte.

I. Die Umsetzung von NF_3 mit Jodwasserstoffsäure.

NF_3 reagiert mit heißer Jodwasserstoffsäure nach der Gleichung:

$$NF_3 + 7\ HJ = NH_4J + 6\ J + 3\ HF$$

Die Umsetzung wird in der folgenden Weise durchgeführt:

In einem Quarzkolben mit Hahn, der etwa 4 cm weit ist und ca. 150 cm^3 faßt, ist das Gas enthalten, Dazu läßt man etwa 15 - 20 % Jodwasserstoffsäure treten - man erhält sie durch Mischen gleicher Volumina konzentrierter 38 %iger Salzsäure und Wasser und Zugabe von 15 - 20 g KJ auf 100 g dieser Mischung- und erhitzt den Kolbeninhalt über dem Brenner bis fast zum Sieden. Dann wird der Kolben kräftig umgeschüttelt. In etwa 8 Stunden werden unter diesen Bedingungen etwa 60 cm^3 NF_3 umgesetzt. Steht ein Quarzkolben nicht zur Verfügung, kann man die Reaktion auch in einem Glaskolben ausführen, den man in einem Bad auf mindestens 100° erhitzt. Wesentlich für die einwandfreie Durchführung der Analyse ist, daß der Hahnverschluß des Kolbens trotz des Erhitzens dicht bleibt. Die ausgeschiedene Jodmenge wird titrimetrisch bestimmt.

Angewandt 18,42 cm^3 bzw. 22,62 cm^3 NF_3; gefunden 49,69 bzw. 60,77 cm^3 n/10 Jod, anstatt 49,3 bzw.

---

1) O. Ruff und H. Wallauer l.c.

60,6 - entsprechend 6,043 cm^3 n/10 Jod auf 1 Millimol NF_3.

Zur Ermittlung des Stickstoffgehaltes wird die titrierte Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht und aus ihr das NH_3 abdestilliert. Gefunden auf 18,42 bzw. 22,62 cm^3 NF_3 18,48 bzw. 22,70 cm^3 NH_3.

Fluorbestimmungen in der jodhaltigen Lösung.

1) Vor der Bestimmung des Fluors wird die mit $Na_2 S_2 O_3$ titrierte, jodhaltige Lösung mit H_2O_2 und Alkali versetzt und eingedampft, wobei das $Na_2S_4O_6$ zu H_2SO_4 oxydiert wird. Durch Fällen mit $Ca Cl_2$ erhält man dann ein Gemisch von $Ca SO_4$ +CaF_2. Die Menge des $Ca F_2$ ergibt sich nach dem Abrauchen mit H_2SO_4 aus der Gewichtsdifferenz.

Analyse Nr.	I	II	III	IV	V	VI
A) Angewandt mg F:	102,7	102,7	51,35	51,35	20,54	20,54
Gefunden mg F:	101,15	101,9	51,07	49,45	21,50	21,25

2) In der jodhaltigen Lösung wird das Jod mit Hydrazin reduziert, nachdem die Lösung vorher alkalisch gemacht wurde, der Überschuß des Reduktionsmittels weggekocht und dann das Fluor mit $Ca Cl_2$ gefällt.

Analyse Nr.	I	II
B) Angewandt mg F:	102,7	102,7
Gefunden mg F:	101,15	100,23

II. Bestimmung des NF_3 durch Leiten über erhitztes Natrium.

NF_3 setzt sich bei höherer Temperatur mit metallischem Natrium nach der Gleichung:

$$2NF_3 + 6Na = N_2 + 6NaF \text{ um.}$$

Die Reaktion des NF_3 mit Na tritt erst nach dem Erhitzen des Na, aber dann mit starker Wärmeentwicklung ein. Sie muß deshalb in einem Quarzrohr ausgeführt werden. Erschwert wird die Analyse dadurch, daß bei der Reaktion nicht nur Stickstoff, sondern auch etwas Nitrid gebildet wird und daß die Gegenwart des Stickstoffs die Vollständigkeit des Umsatzes beeinträchtigt, derart, daß auch nach wiederholtem Überleiten des Gasgemisches über Natrium eine gewisse Menge NF_3 im N_2 verbleibt. Diese kann dadurch bestimmt werden, daß man das Volumen der Apparatur vorher genau ermittelt, nach dem Versuch den Druck N_2 + NF_3 bei Zimmertemperatur bestimmt und dann die Hauptteile der Apparatur in flüssiger Luft kühlt und den Druck erneut mißt. Weil der Druck des NF_3 in flüssiger Luft nur etwa 0,5 m/m beträgt, gestattet die Druckverminderung die Berechnung der nicht umgesetzten NF_3-Mengen. Im einzelnen wird wie folgt vorgegangen: An ein etwa 30 cm langes Quarzrohr, in dem sich ein Eisenschiffchen mit dem metallischen Natrium befindet, wird auf der einen Seite der Glaskolben bekannten Volumens mit dem zu analysierenden Gas, auf der anderen Seite ein ebensolcher gefüllt mit N_2 angedichtet. Der zweite Kolben ist auch noch mit einem Manometer und einer Vakuumpumpe verbunden. Zwischen Manometer und Pumpe befindet sich ein Hahn. Die Apparatur wird luftleer gepumpt und zugleich das Natrium bis zum Schmelzen

erhitzt, solange bis das Metall kein Gas mehr entwickelt. Nach dem Abkühlen wird der Hahn des zweiten Kolbens geöffnet und der in ihm enthaltene N_2 in die Apparatur eingelassen. Der sich nun einstellende Druck ergibt das Apparatevolumen bis zum ersten Kolben. Dann wird die Apparatur erneut evakuiert und gegen die Pumpe hin abgeschlossen. Nun wird das Natrium wieder bis zum Schmelzen erhitzt und aus dem ersten Kolben das NF_3 zugelassen. Mit hellem Licht verbrennt das Natrium. Aus zwei Volumina NF_3 entsteht etwas weniger als ein Volumen N_2. Durch abwechselndes Kühlen der Kolben 1 und 2 in flüssiger Luft wird das Gas etwa 20 mal über das Natrium weggezogen, bis der am Manometer zu beobachtende Druck konstant bleibt. Dann läßt man auf Zimmertemperatur abkühlen, bestimmt den Druck in der Apparatur, kühlt die beiden Kolben 1 und 2 in flüssiger Luft und bestimmt erneut den Druck, wenn Konstanz eingetreten ist (nach 1 bis 2 Stunden).

Zur Bestimmung des Fluors und des an das Metall gebundenen Stickstoffs wird das Quarzrohr an einer Seite geöffnet, ein doppelt durchbohrter Gummistopfen aufgesetzt, durch dessen eine Bohrung ein Tropftrichter und durch dessen andere Bohrung ein Ableitungsrohr führt. Durch den Tropftrichter wird Alkohol und Wasser eingelassen; das sich entwickelnde Ammoniak wird in vorgelegter Säure absorbiert. Ist alles Metall gelöst, so wird die Lösung in einen Kolben herausgespült, und das Ammoniak aus diesem zu der erst erwähnten Säure hinzu destilliert. Gefunden 1,17 cm^3 NH_3.

In der Lauge wird das Fluor in üblicher Weise bestimmt. Gefunden 0,2999 g F.
Angewandt: 120,66 cm^3 NF_3 = 0,3090 g F.
Aus der Differenz ergibt sich die nicht umgesetzte Menge von NF_3.

0,3090 - 0,2999 = 0,0090 g F = 3,54 cm^3 NF_3.
Somit sind umgesetzt: 120,66 - 3,54 = 117,12 cm^3 NF_3 entsprechend 58,56 cm^3 N_2 und 58,56 + 3,54 = 62,1 cm^3 N_2 + NF_3.

Gefunden:	63,46 cm^3	N_2 + NF_3
außerdem aus dem Nitrid:	0,59 "	N_2 (bestimmt als NH_3)
d.h.rechnerisch insgesamt:	64,05 cm^3	N_2 + NF_3

gegenüber 62,1 cm^3, die sich aus dem Fluorwert errechnen. Mit einem Fehler dieser Größenordnung ist bei den mit Hilfe von Na durchgeführten Analysen also zu rechnen. Wo eine größere Genauigkeit der Bestimmung notwendig und die Analyse mit Hilfe von HJ möglich ist, ist diese deshalb vorzuziehen.

B. Die Einwirkung von Fluor auf Ammoniak.

Experimenteller Teil:

I. Die Reaktion zwischen Fluor und Ammoniak und die durch die Natur der Reaktion bedingte Versuchsanordnung.

Die Reaktion zwischen Fluor und Ammoniak entsprechend der Gleichung $NH_3 + 3F_2 = NF_3 + 3HF$ scheint auf den ersten Blick in experimenteller Hinsicht kaum Schwierigkeiten zu bieten, da man als Reaktionsprodukte nur Gase erwartet, deren Trennung durch fraktionierte Destillation gegeben scheint. In Wirklichkeit entstehen aber, selbst wenn man mit einem großen Überschuß von Fluor arbeitet, als Hauptprodukte stets festes Ammonfluorid, NH_4F, und Stickstoff; die Bildung des festen NH_4F bringt eine erhebliche Erschwerung für die Durchführung der Reaktion, die zu beheben die erste Aufgabe war.

Das feste Salz setzt sich im Reaktionsraum und wegen der großen Geschwindigkeit der Reaktion unter Umständen auch an den Zuführungsrohren des langsamer strömenden Gases ab und verstopft die Rohre, wenn nicht besondere Maßnahmen getroffen werden, um dies zu verhüten.

Bei der Suche nach solchen Maßnahmen trifft man alsbald auf noch eine weitere Schwierigkeit. Die Strömungsgeschwindigkeit des NH_3 ist zwar beliebig zu ändern, aber die Geschwindigkeit des Fluorstromes ist an die Stärke des Elektrolysestromes gebunden und mit dieser nur in bescheidenen Grenzen

regelbar. Eine Erhöhung des Strömungsdruckes etwa durch Elektrolyse des KHF_2 unter erhöhtem Druck ist auch nicht möglich; denn die Fluorapparate können nur bei Atmosphärendruck arbeiten. Eine Verstopfung des Fluorzuleitungsrohres in dem Reaktionsraum erscheint deshalb zunächst unvermeidlich.

Es hat mancher Versuche bedurft, bis es gelungen war, sie bis zur Bedeutungslosigkeit zu beseitigen. Dies gelingt mit dem beistehend gezeichneten Kupferapparat, dessen wesentlichster Teil das Gaszuleitungs- und Mischrohr A C B E ist. Das Rohr besteht aus 2 konzentrisch angeordneten Kupferröhrchen E und B von 3 und 1 m/m lichter Weite und 40 m/m Höhe. Um das innere, E, das ca. 1 m/m kürzer ist als das äußere, B, ist eine Spirale C gelötet, sodaß der Stickstoff, der durch B geblasen wird, in wirbelnder Bewegung bei A austritt und das Ammoniak, das aus E strömt, fortreißt.

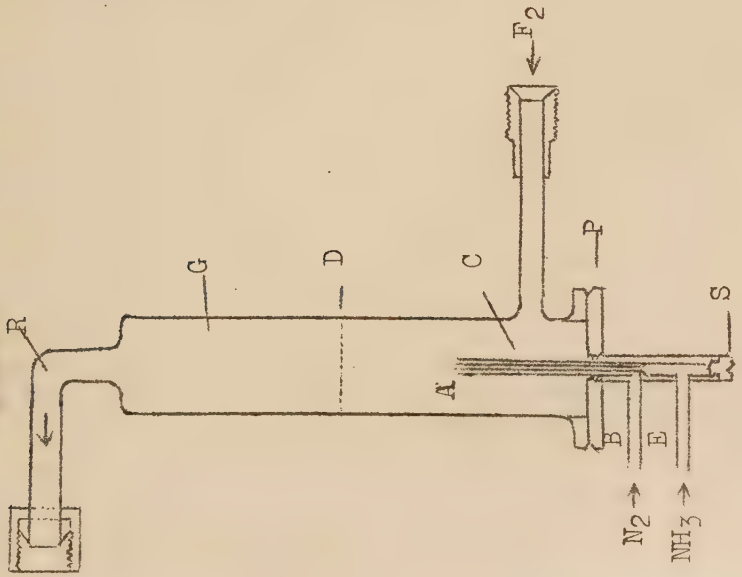


Abb. 1.

Das Fluor tritt durch den seitlichen Stutzen in den Reaktionsraum ein. Es wird in der üblichen Weise dargestellt, durch Überleiten über gekörntes KF von mitgerissenem HF und durch Kühlen auf -170° von seinen Verunreinigungen befreit (CF_4 usw.[1]) Das NH_3 wird über Natronkalk geleitet und durch Abkühlen auf -25° getrocknet. Es wird durch E in das Reaktionsgefäß eingeführt.

Bei A reagiert das NH_3 mit dem Fluor unter Bildung einer gelblichen Flamme. Um die Bildung des NH_4F in der Nähe von A zu verhindern, wird der Stickstoff in so starkem Strom eingeblasen (25 cm^3 N_2 pro Minute reichen dazu aus), daß die Flamme einige mm von A abgehoben wird. So gelingt es, die Reaktion 1 - 3 Stunden lang aufrecht zu erhalten, ehe sich A verstopft. Wenn dies geschehen ist, schraubt man die Schraube S ab, führt einen dünnen Stahldraht ein und versucht das angesetzte Salz wegzustoßen. Gelingt dies nicht, so wird die Verschlußplatte P mit den Mischrohren abgenommen und durch eine zweite, gleiche ersetzt. So kann der Versuch ohne großen Zeitverlust tagelang fortgesetzt werden. Der käufliche Stickstoff mit etwa 1% O_2 wird nur zur Entfernung dieses über glühendes Kupfer geleitet, durch H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknet und dann in den Apparat eingeführt. Von den Reaktionsprodukten bleibt die Hauptmenge NH_4F in G und einer dahinter angeschlossenen Glasvorlage; kleine Mengen werden mit den gasförmigen Reaktionsprodukten fortgeführt. Aus dem Reaktionsgefäß ziehen sie durch R ab. Um die festen Bestandteile von R möglichst fernzuhalten, ist in dem Reaktionsraum ein nicht zu engmaschiges Cu-Drahtnetz D etwa 2 cm über den Zuleitungsrohren angebracht. Für den gleichen

---

1) O. Ruff u. W. Menzel, Z. anorg. u. Allg. Ch. Bd.198 (1931) S. 49.

Zweck genügt eine Füllung von G mit Cu-Wolle.

Die Strömungsgeschwindigkeiten des N_2 und NH_3 werden mittels eines Differentialmanometers gemessen, die des F_2 wird durch Titration des aus 10%iger Jodwasserstoffsäure ausgeschiedenen Jods ermittelt. Das Reaktionsgefäß erwärmt sich im Verlaufe der Reaktion merklich. Trotz der oben beschriebenen Maßnahmen verstopft das gebildete NH_4F von Zeit zu Zeit das Abzugsrohr R und muß daraus entfernt werden.

Die 1. Gasfalle ist durch einen Glasschliff mit dem an das Reaktionsgefäß angeschraubten Kupferkonus verbunden und wird bei Verstopfungen abgenommen. Mit einem Draht wird dann das Abzugsrohr R gesäubert. Während dieser Zeit ist die Gasfalle mit einem Glasschliff verschlossen, damit nicht atmosphärische Luft in die in flüssiger Luft gekühlten beiden Gasfallen, die sich an die erste anschließen, eindringt.

Die Reaktion wird in zweierlei Weise durchgeführt. Einmal wird Fluor, das andere Mal Ammoniak im Überschuß angewandt. Zu Beginn eines jeden Versuches wird mit Lackmuspapier geprüft, ob in den aus dem Reaktionsgefäß abziehenden gasförmigen Produkten das eine oder andere Gas im Überschuß vorhanden ist.

II. a. Reaktion mit einem Überschuß von Fluor.

Zahlreiche Einzelversuche wurden angestellt, deren Ergebnisse im nachstehenden gewissermaßen im Querschnitt beschrieben werden sollen. In der Hauptsache waren es drei Versuchsreihen, auf die sich die folgenden Angaben beziehen.

Die Reaktionsprodukte der 1. und 2. Reihe waren bei der Temperatur der flüssigen Luft weiß und bläulich gefärbte feste Körper und eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. Das Gemisch wurde in einen Vorlauf, eine Fraktion und einen Nachlauf zerlegt. Der

Vorlauf wurde in Reihe 1 und 2 bis -150°, in Reihe 3 bis -125°, die eine Fraktion von -150° bis-110° und der Nachlauf oberhalb -110° gesammelt.

Die Vorläufe enthielten viel verflüssigte Luft und nur Spuren gasförmiger Fluoride.

Bei der 1. Reihe wirkten entsprechend dem Mischungsverhältnis $4NH_3 + 3F_2 = 3NH_4F + NF_3$ pro Minute 23,3 cm^3 NH_3 auf 17,5 cm^3 F_2 ein. Im Verlaufe von 30 Arbeitsstunden wurden ca. 10 cm^3 Flüssigkeit gewonnen, die aus ~3 - 4 cm^3 fl. Luft im Vorlauf, 2 cm^3 NF_3, OF_2 und NH_2F in der einen Fraktion und ca. 4 cm^3 Nachlauf bestanden.

Die Ausbeute läßt sich danach nur angenähert wie folgt berechnen: Im Verlaufe von 30 Stunden wurden $30 \cdot 60 \cdot 23{,}3$ cm^3 = 41,94 l NH_3 und $30 \cdot 60 \cdot 17{,}5$ = 31,5 l F_2 verbraucht. Von den 10 cm^3 Kondensat sind 3 - 4 cm^3 fl. Luft, ca. 5-6 cm^3 fl. NF_3 und fl. Begleitgase. Da die Dichte der fl. Begleitgase unbekannt ist, wird mit der Dichte des fl. NF_3 gerechnet, welche bei -192° 1,812[1] ist. So erhält man 6 cm^3 = <10,87 g NF_3 = $\frac{10{,}87 \cdot 22{,}4}{71}$ = <3,43 l NF_3 = $\frac{3{,}43 \cdot 100}{41{,}94}$ = <8,2% Ausbeute.

Rund 90 cm^3 davon entsprechend ~ <0,21% hatten, wie sich im Laufe der Untersuchung zeigte, die für ein Amminfluorid zu erwartenden Eigenschaften.

Bei der 2. Reihe wurde bei gleichem Mischungsverhältnis in 12 Arbeitsstunden gegen 3 cm^3 Flüssigkeit und feste Substanzen gewonnen, von denen 1 cm^3 auf den Vorlauf entfiel.

---

1) O. Ruff und W. Menzel, Z. anorg. u.allg. Chemie Bd. 197 (1931) S. 277.

Berechnung der Ausbeute.

Es wurden an NH_3 angewandt:

$12 \cdot 60 \cdot 23{,}3 = 16{,}78$ ℓ.

Gewonnen wurde 3 cm^3 Flüssigkeit, davon entfiel 1 cm^3 auf fl. Luft.

Mithin waren an NF_3 :

$$2 \cdot 1{,}812 = 3{,}624 \text{ g} = \frac{3{,}624 \cdot 22{,}4}{71} = 1{,}143 \text{ ℓ}$$

Die Ausbeute errechnete sich zu

$$\frac{1{,}143 \cdot 100}{16{,}78} = < 6{,}81\%$$

An NH_2F wurden ca. 21 cm^3 gemessen entspr. $\sim < 1{,}2$ %. Fraktion I (bis - 110°) Vol. ca. 2 cm^3 Flüssigkeit. Die Temperatur der Flüssigkeit wurde erhöht. Mit ihrem Dampfe wurden nacheinander mehrere Dichtekolben gefüllt, von denen die vier mittleren näher untersucht wurden. Das Ergebnis der Untersuchung bringt die folgende Tabelle I. (Für Reihe 2 Tab. II).

Bei der Füllung der Dichtekolben wurde für jeden gleichzeitig eine Dampfdruckkurve aufgenommen. Die aus ihr extrapolierte Siedetemperatur ist in der Spalte 2 als Abfülltemperatur verzeichnet worden; das abgefüllte Gasvolumen zeigt Spalte 3 und das mittlere Molekulargewicht des Gases Spalte 1. Da das NF_3 unter den in der Apparatur gegebenen Bedingungen bei etwa -130° übergeht, zeigte schon die Siedetemperatur, daß die einzelnen Fraktionen erhebliche Mengen NF_3 enthielten.

Die Gasproben wurden zunächst mit etwa 15%iger kalter HJ behandelt. Es trat sofort eine Jodabscheidung ein. Nach einigen Minuten wurde die Jodlösung durch Erwärmen des nicht absorbierten Gases herausgedrückt und der Kolben derart mit Wasser nachgespült, daß keine Luft eintreten konnte. Die Jodlösung wurde mit n/10 $Na_2S_2O_3$ (Spalte 4) titriert.

Übersicht über die Untersuchung der Reaktionsgase aus Versuchsreihe 1 (Tab.I) und Versuchsreihe 2 (Tab. II).

Tab. I.

Kolb. Nr.	Molgew. d. Gases	Siedétemp. in °	reduz. Gasvol. in cm^3	Titr. v. Jod. cm^3 n/10 $Na_2S_2O_3$ f.	Kontrakt. reduz.	Absorb. Gas i. Mol. z. Jodabsch. in Aequiv.	Restgasvol. reduz.	Vol. Abn. d. Pyrog. in cm^3	Dichte des Restgases.	Fluor- u. NH_3 Werte.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	50,8	-133°	140,2	38,18	21,7	1 : 3,92	118,5	64,5	69,2	
II	58,2	-131°	127,2	36,00	<22,8	1 :>3,55	104,4	15,4	63,2	
III	64,7	-126°	135,7	39,42	23,9	1 : 3,85	111,7	4,7	a)71,8 b)30,2	
IV	65,7	-129°	148,7	35,46	20,9	1 : 3,82	127,8	4,29	-	

Tabelle II.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Kolb. Nr.	Molgew. d.Gases	Siede-temp. in °	Reduz. Gasvol. i.cm^3	cm^3 n/10 $Na_2S_2O_3$ f. Titr. v. Jod	Kontrakt. reduz.	Absorb. Gas i.Mol z.Jod-absch. in Aequiv.	Restgasvol. reduz.	Vol.Abn. d.Pyrog. in cm^3	Dichte d. Restgases	Fluor- und NH_3 Werte.
I	64,5	-134,5	101,4	30,85	17,89	1 : 3,77	93,51	9,75		Umgesetzt F_2 : 84,2 cm^3 gefd.dch. Analyse: 80,14 cm^3
II	65,1	-134,5	99,04	28,02	16,30	1 : 3,85	82,74	11,0	70,9	
III	69,2	-133	145,86	32,1	17,56	1 : 4,1	128,30	-	71,27	
IV	69,0	-133	104,74	22,28	14,93	1 : 3,34	89,81	-	71,5	
Va	70,49	-127	123,55	22,21	11,94	1 : 4,07	111,61	-		
b dch. $FeSO_4$					Diff.0,34 cm^3		111,27			
c dch. HJ heiß			123,55	143,15	54,34	1 : 5,94	56,93			37,5 mg NH_3 = 49,4 cm^3
d dch. $FeSO_4$					Diff. 0,87 cm^3		56,06			
e dch. HJ heiß			123,5	69,00	24,96	1 : 6,15	32,10			19,225 mg = 25,30 cm^3 NH_3

Nach dem Druckausgleich gegen Wasser wurde unter Berücksichtigung von Feuchtigkeit, Temperatur und Druck die Kontraktion (Spalte 5) festgestellt. Der Gasrest wurde in eine Gasbürette übergeführt und in dieser mit alkalischer Pyrogallollösung behandelt. Dabei trat erneut eine Volumenverminderung ein (Spalte 8).

Von den Gasresten der Versuche I und II wurden Dichtebestimmungen ausgeführt. Die Gasreste wurden durch ein auf -25° gekühltes, enges U-Rohr geleitet und so von Feuchtigkeit befreit. Die ermittelten Dichtewerte finden sich in Spalte 9. Das Restgas der Proben 3 und 4 wurde durch ein an der Meßapparatur für Dampfdrucke angebrachtes U-förmig gebogenes Röhrchen geleitet, das sich in flüssiger Luft befand. Der größere Teil verdichtete sich in dem U-Röhrchen zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit, ein anderer ging in die Apparatur.

Die Molekulargewichtsbestimmung des nicht kondensierbaren Teiles ergab 30,2 ; diese Zahl wies auf die Gegenwart von N_2 hin.

Die Dichte des im U-Röhrchen kondensierten Gases betrug 71,8 (Spalte 9 III a). Da die Dichte des NF_3 = 71 ist, war es damit im Restgas nachgewiesen.

Der Sicherheit halber wurde von dem verflüssigten Gas noch eine Dampfdruckkurve aufgenommen. Sie fiel mit derjenigen des NF_3 zusammen.

Berücksichtigt man, daß die in Spalte 5 als Kontraktion bezeichneten Gasvolumina wegen der Löslichkeit der Restgase in den Absorptions- und Waschflüssigkeiten Minimalwerte sind, so ergibt sich aus Spalte 4 und 5 bzw. den daraus hergeleiteten Verhältniszahlen in Spalte 6, daß für ein Volum Gasverlust 4 g Atome Jod ausgeschieden worden sind.

Man hätte annehmen können, daß Stickstoffluoride die Umsetzung mit Jod veranlaßten etwa nach folgenden Gleichungen:

1) $2NF_2 + 4HJ = N_2 + 4J + 4HF$

2) $NHF_2 + 4HJ = NH_3 + 2HF = 4J$

Nach Parallelversuchen von Frl. Dipl.-Ing. Staub[1] ist zum mindesten die Gültigkeit der 2. Gleichung unwahrscheinlich. Schließlich ist es auch gelungen, zu beweisen, daß das die Jodausscheidung veranlassende Gas Sauerstoffluorid war (siehe u. S. 34).

Spalte 8 der Tabelle I enthält die Werte für die Volumenabnahme der Gase beim Behandeln mit alkalischer Pyrogallollösung. Die nach Tab. III berechnete Dichte des absorbierten Gases 35,05, seine Löslichkeit in Natronlauge und seine weiter unten erwiesene Reaktion mit Fehlingscher Lösung machen es wahrscheinlich, daß es das in reinem Zustande bis jetzt noch nicht erhaltene NH_2F ist.

Die Bilanz der Zahlen, die sich aus der Untersuchung des Inhalts der Dichtekolben ergeben, stimmt befriedigend bei der Annahme von OF_2, NH_2F, NF_3 und N_2 im Gas, wie die folgende Tabelle III zeigt.

---

1) O. Ruff u. L. Staub, Z. anorg. u. allg. Ch. Bd. 198 (1931) S. 34.

T a b e l l e III.

Bilanz der Zahlenwerte aus der Tab. I unter Einsetzen der Molgewichte der Gase und der aus der Restgasdichte errechneten Stickstoffwerte,

I. $21{,}7 \cdot 54{,}1 + 64{,}5 \cdot 35{,}05 + 50{,}41 \cdot 71{,}15 + 3{,}59 \cdot 28 = 140{,}8 \cdot 50{,}8$

$1174 + 2261 + 3636{,}48 + 100{,}52 = 7122$

$7122 = 7122$

II. $22{,}8 \cdot 54{,}1 + 15{,}4 \cdot 35{,}05 + 72{,}73 \cdot 71{,}15 + 16{,}27 \cdot 28 = 127{,}2 \cdot 58{,}2$

$1233 + 539{,}8 + 5174{,}6 + 455{,}6 = 7403$

$7403 = 7403$

III. $23{,}9 \cdot 54{,}1 + 4{,}7 \cdot 35{,}05 + 100{,}2 \cdot 71{,}15 + 6{,}9 \cdot 28 = 135{,}7 \cdot 64{,}7$

$1293 + 164{,}7 + 7128{,}8 + 193{,}2 = 8780$

$8780 = 8780$

IV. $20{,}9 \cdot 54{,}1 + 4{,}29 \cdot 35{,}05 + 116{,}6 \cdot 71{,}15 + 6{,}9 \cdot 28 = 148{,}7 \cdot 65{,}7$

$1131 + 150{,}4 + 8296 + 193{,}2 = 9771$

$9770{,}6 = 9771$

Die Zahlen in der Tab. II für die Versuche I-V der zweiten Reihe sind in der gleichen Weise wie in der Tab. I gewonnen worden. Sie lehren, daß hinsichtlich des Oxydationswertes gegenüber Jodwasserstoffsäure und der qualitativen Zusammensetzung des Gases die Beobachtungen aus der 1. Versuchsreihe bestätigt wurden; jedoch trat nur bei dem Gas der beiden zuerst abgefüllten Kolben beim Behandeln mit alkalischer Pyrogallollösung eine Volumenverminderung ein. (I, II, 8). Im Restgas wurde das NF_3 durch Leiten über erhitztes Natrium quantitativ bestimmt. Die auf das NF_3 im Restgas bezüglichen Werte im Kolben 5 wurden durch Umsetzung von NF_3 mit heißer Jodwasserstoffsäure erhalten. (vgl. die Umsetzungsgleichung in Abschnitt A I). Das ausgeschiedene Jod wurde mit n/10 $Na_2 S_2 O_3$ titriert (V a,c,e, 4), das entstandene Ammoniak kolorimetrisch[1]) bestimmt. (V c,e) Das Gas im Kolben V zeigte insofern eine Abweichung von den bisher untersuchten Gasen, als nach dem Behandeln mit heißer Jodwasserstoffsäure in dem übrig bleibenden Gasgemisch NO nachgewiesen werden konnte. (Nachdem die Jodlösung aus dem Kolben quantitativ entfernt worden war, trat beim Schütteln des Gases mit kaltgesättigter $FeSO_4$ Lösung Braunfärbung ein). Die Menge des NO betrug 0,34 cm^3. (V b). Nach einer erneuten Behandlung mit heißer Jodwasserstoffsäure (V c) wurde wieder NO gebildet. (V d).

Wahrscheinlich war im Gas des Kolbens Vetwas Nitrylfluorid oder Nitrosylfluorid enthalten, das beim Umsatz mit Jodwasserstoffsäure zur Bildung von NO geführt hatte.

---

1) Treadwell, Lehrbuch d. anal. Ch. II, 5. Aufl. S. 53.

3. Versuchsreihe.

Da inzwischen die Bildung weiterer Stickstoffluoride bei der Schmelzflußelektrolyse des Ammonbifluorids wahrscheinlich gemacht worden war, galt es bei dieser Versuchsreihe, auch auf deren Bildung zu achten; dem Ammoniak wurde deshalb ein möglichst geringer Fluorüberschuß zugeführt. In den in flüssiger Luft eingekühlten Vorlagen verdichteten sich neben einer ein wenig gelblich gefärbten Flüssigkeit feste Körper von weißer, gelber und grünlicher, bisweilen auch von rotbrauner Farbe; farblos zerfließliche Kristalle wurden nur ein einziges Mal an der Glaswand beobachtet. Die Tagesausbeute, die das Produkt von 3-4 stündigem Fluorieren darstellte, wurde stets in ein Sammelgefäß destilliert. Dabei traten öfters Explosionen ein. Sie blieben aus, wenn vor Beginn der Destillation der ersten Fraktion etwa vorhandenes Fluor oder Sauerstoffluorid durch Abpumpen aus dem Destillationsgefäß entfernt worden war. Wahrscheinlich reagierte der Überschuß des Fluors, welches zusammen mit den Reaktionsgasen in die Vorlagen gelangte, oder Sauerstoffluorid mit dem Immin- oder Amminfluorid, sobald diese im Destillationsgefäß schmolzen oder verdampften. Schließlich war die Gesamtausbeute von 14 Tagen Arbeitszeit in zwei Sammelgefäßen vereint worden, die in flüssiger Luft gehalten wurden. Die Verteilung der Reaktionsprodukte auf 2 Gefäße erwies sich insofern als zweckmäßig, als bei der Weiterverarbeitung eine Explosion den Inhalt des einen der beiden Gefäße vernichtete.(Das Gas war aus dem einen der beiden Gefäße in eine Fraktionskolonne eindestilliert worden. Das zweite Gefäß befand sich an derselben Apparatur und gab beim Erwärmen Fluor bzw. Sauerstoffluorid ab, das auf die Dämpfe von Ammin- und Imminfluorid traf, welche das Restgas bildeten. Es trat eine heftige Explosion

ein, die den Inhalt dieses Gefäßes, einige cm^3 Flüssigkeit mit einer kleinen Menge eines gelb und rotbraun gefärbten festen Stoffes, zerstörte.)

Bei sorgsamem Fraktionieren des in der Fraktionskolonne übrig gebliebenen Teils ergab sich ein Vorlauf bis -125° (ca. 1/2 cm^3 Flüssigkeit), eine Hauptfraktion bis -110° (ca. 2 cm^3 Flüssigkeit) und ein Nachlauf oberhalb -110°. Da die Zeittemperaturkurve der Hauptfraktion zwei Haltepunkte zeigte, wurde diese in einer kleineren Kolonne[1] noch einmal fraktioniert. Aber auch dabei ließ sich eine scharfe Trennung der beiden Verbindungen nicht erzielen. Der tiefer siedende Anteil wurde zum Vorlauf hinzugegeben, da bei der geringen Menge an Ausgangsmaterial auf weitere Versuche zur Isolierung verzichtet werden mußte. Das Gemisch wurde dann als solches untersucht.

Die Hauptfraktion (ca. 1 1/2 cm) bestand wie schon die während der Fraktionierung aufgenommene Zeittemperaturkurve zeigte, aus NF_3. Sie zeigte vollkommene Übereinstimmung mit einer Vergleichskurve, die bei der Destillation von reinem NF_3 bei sonst gleichen Bedingungen aufgenommen worden war. Die bei der Temperatur der flüssigen Luft in der sonst wasserklaren Flüssigkeit beobachteten Flocken wiesen auf die Anwesenheit von Spuren SiF_4 hin. Da die Darstellung in einer Glasapparatur erfolgte, war die Möglichkeit der Bildung dieser Verbindung gegeben.

Der Vorlauf, (ca. 1/2 cm^3) der in flüssiger Luft aus einer gelblich gefärbten Flüssigkeit mit weißen Flocken bestand, wurde näher untersucht. Zunächst

---

1) Diese kleine Kolonne ist der von O. Ruff und W. Menzel bei der Reindarstellung von OF_2 benutzten nachgebildet; vgl. Z. anorg. u. allg. Ch. 190 (1930) S. 259.

wurde zur Orientierung ein Dichtekölben mit dem Gas gefüllt; seine Molekulargröße war 51. Wegen Mangels an Substanz wurde das Gas nach der Messung wieder zum Vorlauf zurückgebracht. Um eine genaue Untersuchung des Gases durchführen zu können, wurden gleichzeitig zwei Gasdichtekolben gefüllt, deren Inhalt die Dichten von 63,01 und 63,9 aufwies. In der Annahme, daß sich in beiden Kolben das gleiche Gasgemisch befand, erschien es ratsam, zur Untersuchung der beiden Dichtekolben verschiedene Wege einzuschlagen.

Das Gas des Kolbens 1 wurde über erhitztes Natrium geleitet, das des andern Kolbens mit kalter und heißer Jodwasserstoffsäure behandelt.

Untersuchung des Kolbens 1 ($\Delta = 63{,}01$).

Die Versuchsanordnung bei der Aufarbeitung des Gases von Kolben 1 war dieselbe, wie sie in Teil A II bei der Umsetzung von NF_3 mit Na beschrieben ist. Die Reaktion setzte bei tieferer Temperatur ein, als es bei reinem NF_3 der Fall war. Das Volumen des Restgases war wider Erwarten klein. (Bei reinem NF_3 mußte es ungefähr die Hälfte des Ausgangsvolumens sein. Von einem Begleiter des NF_3, auf den schon der Wert $\Delta = 63$ deutete, konnte man nun folgende Annahmen machen:

a) es war eine Stickstoffverbindung, die evtl. an das Na gebunden war,

b) es war keine Stickstoffverbindung; sie wurde von Na vollkommen absorbiert.

Die Untersuchung des Restgases ergab: 2,68 cm^3 NF_3, die nicht umgesetzt waren, und 16,95 cm^3 N_2, die bei der Umsetzung des NF_3 mit Na entstanden waren. Diese beiden Zahlen ergaben sich aus folgenden Werten:

Restdruck: p = 47,6 mm; t = 21°; Vol. d. App. = 337,46 cm^3; Restgas: v = 19,63 cm^3.

Da der Dampfdruck des NF_3 bei der Temperatur der flüssigen Luft 0,5 mm beträgt, konnte man, wie in Teil A I ausgeführt ist, durch Einkühlen eines Gasgemisches feststellen, in welcher Menge das NF_3 darin vorhanden war.

Nach dem Einkühlen der beiden Kolben:

a) p = 15,1 mm
v = 108,31 cm^3 Restgas 2,00 cm^3
t = 20,7°

b) p = 15,1 mm
v = 229,16 cm^3
t = -192° v = 14,95 "
16,95 cm^3

Die Differenz: Restgasvolumen bei Zimmertemperatur-Restgasvolumen bei -192° gab die Menge des nicht umgesetzten NF_3 an.

$$19{,}63 - 16{,}95 = 2{,}68\ cm^3 .$$

Der Rest war Stickstoff, der höchstens noch Spuren von Wasserstoff, der aus dem Natrium stammte, enthielt. Die Untersuchung des Restgases führte also zu dem Ergebnis, daß außer der von der Umsetzung des NF_3 herrührenden Menge an N_2 kein anderes Gas nachgewiesen werden konnte.

Eine Stickstoffverbindung mit Natrium, die sich nach Ruff und Staub[1] etwa nach folgender Gleichung bildet,

$$NHF_2 + 2\ Na = Na\ N\ F_2 + Na\ H$$

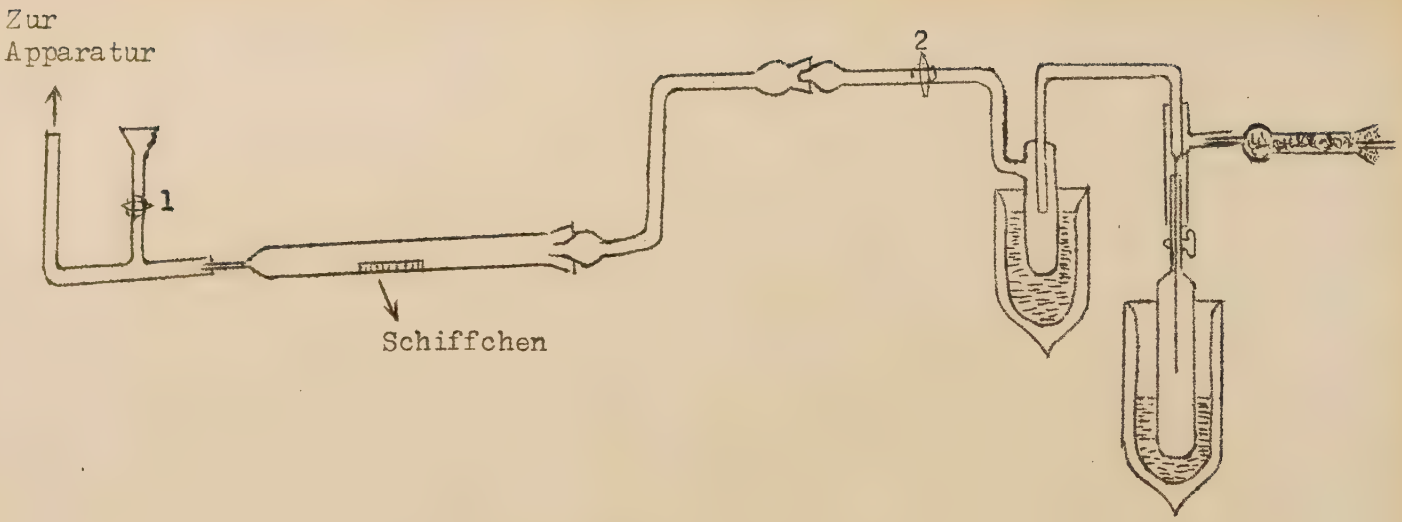
---

1) O. Ruff und L. Staub, Z. anorg. u. allg. Ch. Bd.198 (1931) S. 34.

mußte sich bei der Einwirkung von Wasser zersetzen. Es war denkbar, daß dabei das Stickstoffluorid zurückgebildet wurde, oder daß der Stickstoff des Fluorids als solcher oder als NH_3 frei wurde. Diesen Möglichkeiten trug folgende Versuchsanordnung (s. Abb. 2) und Arbeitsweise Rechnung:

Zwischen dem Reaktionsrohr und der Meßapparatur wurde an einem T-Stück ein Hahn mit Trichter eingeführt. Das schräg angeordnete Reaktionsrohr bildete mit der Horizontalen einen Winkel von etwa 20°. Die anschließende Gasfalle, die sich in einem Petrolätherbad von -25° befand, diente zur Trocknung der entweichenden Gase. Der Dichtekolben, in dem die kondensierbaren Gase aufgefangen werden sollten, wurde in flüssiger Luft eingekühlt. Ein P_2O_5-Rohr hielt die Feuchtigkeit von außen fern. Vor Beginn des Versuches wurde eine Zeitlang N_2 durch die Apparatur geleitet, dann wurde der Dichtekolben gewogen.

Abb. 2 s. folgende Seite.



Ausführung des Versuches:

Abb. 2.

Zu Beginn des Versuches war Hahn 2 in Abb. 2 geschlossen. Nach Evakuierung der Apparatur wurde durch den Trichter und Hahn 1 ca. 1 cm^3 ausgekochtes Wasser eingelassen, das sehr langsam verdampfte. Als der aus Wasserdampf und Natrium sich entwickelnde Wasserstoff Atmosphärendruck erreicht hatte, wurde Hahn 2 geöffnet. Nun wurde vorsichtig Wasser zugegeben, bis es an das Schiffchen mit dem Natrium heranreichte.

Die Umsetzung erforderte mehrere Stunden. Nach ihrer Beendigung wurde ein langsamer Stickstoffstrom 1/2 Stunde lang durch die alkalische Lösung geschickt. Dieser Gasstrom sollte diejenigen gasförmigen Reaktionsprodukte, die von der alkalischen Lösung aufgenommen worden waren, mit sich führen und in dem in flüssiger Luft gekühlten Dichtekolben wieder abgeben, nachdem vorher durch Abkühlen auf -25° der Wasserdampf daraus entfernt worden war.

Eine Kondensation irgendwelcher Reaktionsprodukte im Dichtekolben mußte sich durch eine Gewichtszunahme des Kolbens zu erkennen geben. Da eine solche nicht festgestellt wurde, konnte bei der Einwirkung von Wasser auf das umgesetzte Metall ein in flüssiger Luft kondensierbares Gas nicht entstanden sein.

Aus der alkalischen Lösung wurde etwa gebildetes NH_3 abdestilliert und kolorimetrisch bestimmt. Es wurden 0,76 cm^3 NH_3 gemessen. In der alkalischen Lösung ergab die Fluorbestimmung: 0,1654 g F.

Der 2. Dichtekolben (Δ = 63,9)sollte zuerst mit kalter HJ zur Umsetzung des rasch reagierenden Fluorids, dann mit heißer Jodwasserstoffsäure behandelt werden, bis das NF_3 verschwunden war.

Beim Behandeln mit kalter 10%iger HJ trat sofort eine starke Jodabscheidung ein. Die jodhaltige Lösung wurde nach wenigen Minuten herausgesaugt und titriert. Nach dem Druckausgleich gegen Wasser wurde unter Berücksichtigung von Feuchtigkeit,Temperatur

und Druck die Kontraktion festgestellt. Sie betrug 30,78 cm^3. Titriert wurden 55,45 cm^3 n/10 $Na_2 S_2 O_3$, sodaß sich eine Verhältniszahl von

$$\frac{30,78}{22,4} : \frac{55,45}{10}$$ wie 1 : 4,033 ergab.

In der Annahme, daß die Jodabscheidung durch ein Stickstoffluorid erfolgte, mußte sich das Reaktionsprodukt in irgend einer Form fassen lassen.

Entweder hatte das Gas mit der jodhaltigen Lösung reagiert, dann mußte in der Lösung NH_3 gefunden werden; (im Restgas waren nur kleine Mengen N_2 gefunden worden, die in keinem Verhältnis zum gefundenen Fluor standen, wie auf S. 28 noch ausgeführt wird)

Oder aber das Gas hatte sich einfach in Jodwasserstoffsäure gelöst, dann mußte man mit der Lösung Reaktionen ausführen können. (Zur Verwendung gelangten KOCl, KOBr, $Sn(ONa)_2$ und Fehlingsche Lösung. In keinem Falle war eine Reaktion zu beobachten. Auch mußte das Gas beim Kochen der Lösung wiederzugewinnen sein. Hierzu diente folgende Versuchsanordnung:

In einem Kolben befand sich eine abgemessene Menge der alkalisch gemachten Jodlösung. Zur Kondensation des Wasserdampfes wurde als Vorlage ein Glaskolben mit langem seitlichem Ansatzrohr (Fraktionierkolben) verwandt. Die abziehenden Gase wurden in einer Gasfalle, die sich in einem Petrolätherbad von -25° befand, getrocknet und strömten dann durch eine Kapillare in einen Dichtekolben, dessen unterer Teil in einem Dewarbecher in flüssiger Luft gekühlt wurde. Ein P_2O_5-Rohr schützte vor Feuchtigkeit von außen. Während des Versuches wurde ein langsamer N_2-Strom durch die siedende Flüssigkeit hindurch geleitet. Nach 1/2-stündigem Kochen der Lösung war der Versuch beendet. Der Dichtekolben wurde abgenommen und gewogen. Sein Gewicht war gegenüber dem vor dem Versuch ermittelten unverändert; daraus ersah man, daß die Flüssigkeit beim Kochen kein in flüssiger Luft kondensierbares Gas abgegeben hatte. Nun wurde die

gesamte Flüssigkeit aus dem Kochkolben in einer Pt-Schale eingedampft. Schließlich wurde die Schale über dem Bunsenbrenner bis zur dunklen Rotglut erhitzt. Es trat keine Gasentwicklung ein, die auf eine Stickstoffverbindung hätte schließen lassen. In dem trocknen Rückstand wurde das Fluor bestimmt. Es wurden 0,0488 g F gefunden. Berechnet wurden aus der Kontraktion bei einer Verbindung, die 2 Atome Fluor im Molekül enthält, 0,0522 g F. Aus der obigen Schilderung ist ersichtlich, daß das mit kalter Jodwasserstoffsäure rasch reagierende Gas keine stickstoffhaltige Verbindung sein konnte.

Das Restgas, das nach dem Behandeln mit kalter HJ übrig geblieben war und im wesentlichen aus NF_3 bestand, wurde mit heißer HJ umgesetzt. Während der ca. 2 Wochen dauernden Umsetzung befand sich der Dichtekolben in einem Wasserbad von 90 - 100° und wurde von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Das abgeschiedene Jod in der Jodwasserstoffsäure wurde titriert und in der Jodlösung das NH_3 bestimmt. Als keine Jodausscheidung mehr erfolgte, stellte man nach dem Druckausgleich gegen Wasser unter Berücksichtigung von Temperatur, Druck und Feuchtigkeit die Kontraktion fest. Es zeigte sich, daß ein Gasrest von 10,91 cm^3 übrig geblieben war. Titriert wurden 89,5 cm^3 n/10 Jod. Die umgesetzte Gasmenge betrug 33,4 cm^3 NF_3, sodaß einem Millimol NF_3 6,002 cm^3 Jod entsprachen:

$$\frac{33,4}{22,4} : \frac{89,5}{10} ; \qquad 1 : 6,002.$$

Übersicht über die Ergebnisse beider Dichtekolben.

Umgesetzt durch die heiße Jodwasserstoffsäure waren also 33,4 cm^3. (Eine entsprechende Menge an NH_3 wurde kolorimetrisch ermittelt). Es blieben 30,78 cm^3 Gas übrig, für die kein Stickstoff gefunden wurde. Es ist zu überlegen, wie in diesem Falle das Fluor gebunden war. Es liegt ganz nahe, an das im hiesigen Institut vor nicht langer Zeit untersuchte Sauerstoffluorid, OF_2, zu denken[1]. Dieses Gas, dessen Siedepunkt bei -144,8° liegt, ist bei der Temperatur der flüssigen Luft eine Flüssigkeit von gelblicher Farbe. Es scheidet aus kalter HJ sofort Jod ab. Bei seiner großen Reaktionsfähigkeit ist es durchaus wahrscheinlich, daß die Explosion der Sammelfalle beim Eindestillieren in die Fraktionierkolonne auf die Umsetzung von Immin- und Amminfluoriden, die noch nicht kondensiert waren, mit den flüchtigsten Anteilen von OF_2 zurückzuführen. ist. Weiter spricht für das Vorliegen dieser Verbindung die schwach gelbliche Farbe des kondensierten Gases im Dichtekolben beim Einkühlen in flüssiger Luft, die ein Gemisch aus dem gelben OF_2 und dem farblosen NF_3 darstellt. Mit der Annahme dieser Verbindung läßt sich die starke Kontraktion beim Umsetzen des 1. Kolbens mit Natrium erklären; OF_2 setzt sich vollkommen damit um, während NF_3 etwas weniger als die Hälfte des Ausgangsvolumens N_2 liefert. Es bleibt noch festzustellen, wie die OF_2 Bildung erfolgt ist (vgl. S.34).

Das Restgas, das nach der Behandlung mit kalter und heißer HJ übrig blieb, besitzt eine Dichte von 63,34. (x = Δ von Restgas).

---

1) O. Ruff und W. Menzel, Z. f. anorg. u. allg. Ch. Bd. 198 (1931) S. 40.

$$33{,}4 \cdot 71{,}15 + 30{,}78 \cdot 54{,}1 + 10{,}91\,x = 75{,}09 \cdot 63{,}01$$

$$x = 63{,}34$$

Diese Zahl besagt, daß es sich um ein Gemisch von Gasen handelt.

Ein Bestandteil des Gemisches ist atmosphärische Luft. Sie rührt davon her, daß vor der Fraktionierung das Abpumpen nur bis zu einem Druck von 40 m/m erfolgte, da ein schärferes Abpumpen mit Rücksicht auf ein tief siedendes Stickstoffluorid nicht ratsam schien.

Der Dichte nach muß neben dem leichten Stickstoff ein schwereres Gas vorhanden sein. Es handelt sich um CF_4, von dem schon Lebeau[1] festgestellt hat, daß es dem Fluor beigemengt ist, wenn man dieses an einer Graphitanode entwickelt. Als Beweis für diese Annahme kann die Beobachtung gelten, daß sich beim Auflösen des umgesetzten Natriums in Alkohol und Wasser schwarze Flöckchen von Kohlenstoff abschieden. Ein weiterer Beweis findet sich in der nachstehenden Berechnung:

Aus der Dichte des Restgases lassen sich die Mengen an N_2 und CF_4 rechnerisch ermitteln: x=cm^3 CF_4

$$(10{,}91 - x) \cdot 28 + 88{,}2\,x = 10{,}91 \cdot 63{,}34$$

$$60{,}2\,x = 285{,}5$$

$$x = 6{,}40 \text{ cm}^3 \text{ } CF_4;\ 4{,}54 \text{ cm}^3 N_2$$

Berechnet man für Kolben I, dessen Gas mit Na umgesetzt wurde, die seinem Volumen entsprechenden Mengen an NF_3 und OF_2 aus den Werten des Kolbens II, so bleibt ein Restgas mit einer Dichte von 69,35.

$$30{,}75 \cdot 71{,}15 + 28{,}34 \cdot 54{,}1 + 10{,}05\,x = 69{,}14 \cdot 63{,}9$$

$$x = \Delta \text{ v. Restgas}$$

$$x = 69{,}35$$

---

1) Lebeau u. Damiens, compt. rend. 182 (1926) 1340.

Errechnet man daraus die Mengen an N_2 und CF_4,

$$(10{,}05) - x) \cdot 28 + 88{,}2\ x = 10{,}05 \cdot 69{,}35$$
$$60{,}2\ x = 415{,}5$$
$$x = 6{,}90\ cm^3\ CF_4; 3{,}15\ cm^3 N_2$$

so läßt sich folgende Übersicht geben:

I

Vol.i.cm^3	Gew.d.Gases i.g.	Fluor i. g
30,75 NF_3	0,0977	0,0785
28,34 OF_2	0,0717	0,0482
6,90 CF_4	0,0272	0,0235
3,15 N_2	0,0039	-
69,14	0,2005 anstatt 0,1973	0,1502 gefunden 0,1654

II

Vol.i.cm^3	Gew.d.Gases i. g	titriert cm^3 n/10 $Na_2S_2O_3$	umges. Gas i.Mol. abgesch. Jod in Aequiv.
33,4 NF_3	0,1061	89,5	1 : 6,002
30,78 OF_2	0,0743	55,45	1 : 4,033
6,40 CF_4	0,0252		
4,51 N_2	0,0056		
75,09	0,2112 anstatt 0,2112		

Legt man die Volumenverhältnisse von I der Umsetzung mit Na zu Grunde, so ergibt sich eine der beobachteten Druckverminderung entsprechende Volumenverminderung.

CF_2 und CF_4 setzen sich vollkommen um, NF_3 liefert die Hälfte seines Volumens N_2.

30,75 cm³	vor dem Versuch
- 2,68 "	nicht umgesetzt
28,07 cm³	NF_3 ergeben b.Umsatz:
14,04 cm³	N_2
- 0,34 "	" (als NH_3 gemessen)
13,70 cm³	N_2 im Restgas aus NF_3
+ 3,15 "	" errechnet aus Restdichte
16,85 cm³	N_2
+ 2,68 "	NF_3 nicht umgesetzt
19,53 cm³	Restgas (gesamt)

	Volumen		Druck
Vor dem Versuch	69,14 cm³		167,6 mm
Nach dem Versuch	19,53 "		47,6 "
	$\frac{69,14}{19,53}$	=	$\frac{167,6}{47,6}$
	3,54	:	3,52

Der im Restgas errechnete N_2 Wert (16,85 cm³) stimmt mit dem gefundenen (16,95 cm³) gut überein. Der errechnete Fluorwert erreicht nur annähernd an den gefundenen heran.

Untersuchung des Nachlaufes.

(Siedepunkt oberh. -110°).

In Versuchsreihe I lagen 600 cm³ Gas vor. Mit steigender Temperatur wurden nacheinander 3 Dichtekolben gefüllt. Es ergaben sich folgende Werte: 63,7; 73,15 und 71,8. In Versuchsreihe 3 lag ungefähr die gleiche Menge Gas vor. Die Dichtebestimmungen führten zu ähnlichen Zahlen:

68,28; 69,78; 70,05. Aus diesen Zahlen war zu entnehmen, daß das Gas zum größten Teil aus NF_3 bestand. Vor allem interessierten die dem NF_3 beigemischten Fremdgase. Während in Reihe I das Gas nur mit kalter HJ behandelt wurde und sich infolge der Braunfärbung, also des Gehaltes an Stickoxyden, im Gas keine eindeutigen Zahlen ergaben, wurden in Reihe 3 auch andere Reagentien angewandt. Die Gase reduzierten beim Erhitzen Fehlingsche Lösung, gaben mit NH_3 Erwärmung und Nebelbildung, schieden aus $AgNO_3$ Silber und aus kalter HJ langsam Jod ab. Da ihre Menge sehr klein war, ließen sie sich weder experimentell noch rechnerisch erfassen; durch obige Reaktion wird Amminfluorid, NH_2F, in ihnen einwandfrei erwiesen. Es liegt nahe, in dem Gas in Reihe 1, das beim Behandeln mit alkalischer Pyrogallollösung eine Kontraktion gab, die gleiche Verbindung anzunehmen.

II. Reaktion mit einem Überschuß an Ammoniak.

Bei Anwendung eines Überschusses an NH_3 werden die Stickstoffwasserstoffluoride unter Wärmeentwicklung und Bildung von N_2 zersetzt. In Übereinstimmung damit stehen die Beobachtungen von Frl. Dipl.-Ing. Staub[1]. Als einziges Stickstoffluorid wurde deshalb NF_3 und auch dieses nur in kleinen Mengen erhalten. Um so stärker traten daher mengenmäßig die bei der Darstellung des F_2 gebildeten Verunreinigungen in Erscheinung. Darauf hin deuteten auch die nach dem Umsetzen des NF_3 mit heißer Jodwasserstoffsäure rechnerisch ermittelten Werte für die Dichten des Restgases.

In etwa 9 Arbeitsstunden wurden bei einem Fluorstrom von ca. 17 cm^3 in der Minute (entsprechend 9000 cm^3 F_2) rund 400 cm^3 Gas erhalten, von denen etwa 100 cm^3 unverbrauchtes NH_3 waren. Das Gas wurde wie in Abschnitt B I 1 beschrieben ist, fraktioniert und in 2 Dichtekolben gefüllt. Die Werte für die Gasdichten waren 63,09 und 31,32.

Der 1. Kolben enthielt 80,14 cm^3 NF_3 und 110,94 cm^3 Restgas, dessen Dichte 57,8 betrug. Das NF_3 wurde mit Jodwasserstoffsäure umgesetzt; in der Lösung wurde das abgeschiedene Jod mit n/10 $Na_2S_2O_3$ titriert, das gebildete NH_3 wurde abdestilliert und dann kolorimetrisch bestimmt. Die Fluorbestimmungen waren nicht einwandfrei; die Fluorwerte lagen zwischen 2 und 3 Fluor pro Mol umgesetztes Gas.

Im 2. Kolben befanden sich 67,31 cm^3 NH_3, 29,84 cm^3 NF_3 und 41,15 cm^3 Restgas von der ungefähren Dichte 26. Beim Behandeln des Gases in beiden Kolben mit Jodwasserstoffsäure konnte ungefähr folgendes Verhältnis festgestellt werden:

---

1) O. Ruff u. L. Staub, Z. anorg. u. allg.Ch. Bd.198 (1931) S. 35.

1 Vol Kontraktion : 1 Vol NH_3 : ausgeschiedenes Jod wie 1 : 1 : 6.

III. Über die Herkunft des festgestellten OF_2.

Nach den Untersuchungsergebnissen der beiden Dichtekolben mußte man auf die Anwesenheit von OF_2 schließen. Dieses Gas konnte bei der Einwirkung von Fluor in Gegenwart von Spuren HF auf die Kieselsäure des Glases der Apparatur entstanden sein. Ein Versuch sollte die Bildungsmöglichkeit prüfen.

In einen Glaskolben von ca. 1 Liter Inhalt wurden gereinigte und gut getrocknete Glasscherben bis über die Hälfte gefüllt. An den Kolben wurde ein Hahn angeschmolzen. Nach dem Auspumpen an der Meßapparatur für Dampfdrucke wurde durch Fraktionieren gereinigtes Fluor eingelassen, bis Atmosphärendruck erreicht war. Nach eintägigem Stehen erfolgte die Untersuchung des reichlich verätzten Glaskolbens. Die Dichtebestimmungen ergaben: 35,96 und 36,54.

Der 1. Dichtekolben wurde mit kalter 15%iger HJ behandelt. Es trat nur eine geringe Jodausscheidung ein. (1,2 cm^3 n/10 $Na_2 S_2 O_3$ wurden titriert). Beim Einströmen in den Kolben wurde eine dicke weisse Haut auf der Flüssigkeitsoberfläche beobachtet. Aus der Dichte und dem Volumen des Kolbens ließen sich die Anteile der Gase wie folgt berechnen:

Bei der Einwirkung von Fluor auf $Si O_2$ nach der Gleichung: $Si O_2 + 2 F_2 = Si F_4 + O_2$ muß eine dem $Si F_4$ aequivalente Menge O_2 entstanden sein.

Reduzierte Gasmenge:	72,01 cm^3
Nach dem Behandeln mit HJ und Druckausgleich gegen H_2O :	64,84 "
Kontraktion:	7,17 cm^3

Wird das Restgas aus O_2 und N_2 bestehend angenommen und das Molgewicht des absorbierten Gases mit x bezeichnet, so ergibt sich:

$$57{,}67 \cdot 28 + 7{,}17 \cdot 28 + 7{,}17 \cdot x = 72{,}01 \cdot 35{,}96$$
$$1844{,}2 + 7{,}17 \cdot x = 2589{,}48$$
$$7{,}18 \cdot x = 745{,}28$$
$$x = 104$$

Das absorbierte Gas ist damit und durch die Kieselsäurebestimmung als SiF_4 (Molgew. 104) erwiesen. Da bei dem Versuch eine Bildung von OF_2 nicht nachgewiesen werden konnte, muß man annehmen, daß OF_2 bei der elektrolytischen Darstellung des Fluors entstanden ist. Spuren von Feuchtigkeit in der Schmelze können bei der Elektrolyse zum Auftreten geringer Mengen von OF_2 führen[1], die aus dem Fluorstrom durch Ausfrieren bei -170° nicht völlig beseitigt werden.

Die Erwartung, daß bei der Einwirkung von Fluor auf Ammoniak Stickstoffluoride entstehen, hat sich bestätigt. Es muß jedoch dahin gestellt bleiben, in wie weit die Gewinnung nach diesem Verfahren möglich ist, nachdem sich gezeigt hat, daß bei einem NH_3 Überschuß die Amminfluoride praktisch vollkommen verschwinden, und daß sie auf der anderen Seite durch einen Fluorüberschuß weitgehend vernichtet werden. Auch bei der Elektrolyse einer Ammonbifluoridschmelze bleibt die Bildung von NH_2F bei hohen NH_3 - Konzentrationen aus[2], (vgl. auch D.R.P. 518 202).

---

1) Lebeau u. Damiens, compt. rend. 185 (1927) 652.
2) O. Ruff u. L. Staub, Z. anorg. u. allg. Ch. Bd. 198 (1931) S. 33.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

1. Bei der Einwirkung von Fluor auf Ammoniak entsteht stets NF_3.

2. Das Auftreten von Amminfluorid wurde beobachtet und durch Reaktionen bewiesen.

3. Das unterhalb des NF_3 siedende Fluorid ist kein Stickstoffluorid, sondern OF_2.

4. NF_3 wurde nach 2 Methoden quantitativ bestimmt.

L e b e n s l a u f .

****

Am 9. Januar 1903 wurde ich als Sohn des Gutsbesitzers Robert Hanke zu Grüningen Kr. Brieg geboren. Von 1909 bis 1914 besuchte ich daselbst die Volksschule, von 1914 bis 1923 das humanistische Gymnasium zu Brieg, das ich mit dem Zeugnis der Reife verließ. Im Sommersemester 1923 wurde ich an der Technischen Hochschule zu Breslau immatrikuliert; ich wandte mich dem Studium der Chemie zu. Während des Sommersemesters 1926 und Wintersemesters 1926/27 war ich als Werkstudent tätig. Im Juni 1930 bestand ich die Diplom-Hauptprüfung und war von diesem Zeitpunkt an mit der Anfertigung vorliegender Arbeit beschäftigt.

*****

*